

Best Available Copy

号2002-0044184

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. F
6066 9/1007

(11) 공개번호 특2002-0044184
(43) 공개일자 2002년 05월 14일

(21) 출원번호 10-2002-7005902
 (22) 출원일자 2002년 05월 07일
 번역문제출일자 2002년 05월 07일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2001/07781 (87) 국제공개번호 WO 2002/21219
 (86) 국제출원출원일자 2001년 09월 07일 (87) 국제공개일자 2002년 03월 14일
 (81) 지정국 국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국 EU 유럽특허 : 오스트리아 폴란드
 스위스 둘루 덴마크 스페인 프랑스 중국 그리스 미يل란드 이탈리아
 르셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 대
 링카이
 멕시코

(30) 윤선권주장	JP-P-2000-00272000 2000년09월07일 일본(JP)
(71) 출원인	JP-P-2000-00272001 2000년09월07일 일본(JP) 미즈이카가쿠 가부시키가이샤 시토 미키오
(72) 발명자	일본국 도우교오도 지요다구 가스미가세끼 3조오메 2번 5고 에무리유지
	일본국 지바현소네가우리시나가우리580-32미즈이카가쿠가부시키가미사나이 카와사키소지
	일본국 지바현소네가우리시나가우리580-32미즈이카가쿠가부시키가미사나이 신미사야키
	일본국 지바현소네가우리시나가우리580-32미즈이카가쿠가부시키가미사나이 마즈오카히로시
(74) 대리인	일본국 지바현소네가우리시나가우리580-32미즈이카가쿠가부시키가미사나이 신준호 유한수

한국민족문화재단

(54) 토너조정을 위한 그림 조작법

五

특히 밀들은 전자시진·정전민세 이러한 토너조절률의 제조부분에 등에 있어서 정전하장을 현상하는 데 이용되는 전자시진을 토너조절률에

본 명의 특허권을, 남미니더수자성분(성분(A))과 청색제제성분(성분(B))을 함유하고, 상기 바이오다수자스테르수지성분(성분(A-1))은, 특정의 카교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(A-1'))과, 특정의 저형상 방향족 폴리에준으로 해서, 성분(A-1')이 5 내지 80증량%, 성분(A-2)의 조성비가 양자의 화학증류를 기준으로 해서, 성분(A-1')이 5 내지 80증량%, 성분(A-2)이 20 내지 95증량%의 것을 특징으로 하는 트리나이즈인

본 불명에 의하면, 본래정 확장분산성 및 기계적 내구성이 우수하고, 내부로 칭성 및 대오프셋성이 우수하여 또 현상후의 정착성과 현상내구성 2의 밸런스가 우수한 전자사전용 토너조절률을 제공하는 케이

7729

三

四百六

刀劍全錄

즉, 할당은 전자사전, 정전민색 등에 있어서 정전하상을 현상하는 데 이용되는 전자사전용 트너조성률에 관한 것이다.

제1장 기초

사무자동화의 발전에 따라, 전자사진법을 이용한 복사기나 레이저프린터의 수요는 급속히 증가하고 있고, 그들의 성능에 대한 요구도 고도화되고 있다.

일반적으로, 전자사진법을 이용해서 가시화상을 얻기 위해 서는, 셀렌, 비정질 실리콘, 유기반도체 등의 감광체를 대전한 후 노광하고, 토너를 합유하는 현상제를 이용해서 현상을 행하여, 감광체상에 토너상을 확정하고, 해당 토너상을 전사지에 전사한 후, 열을 등을 이용해서 정착하는 방법이 사용되고 있다.

이 때, 현상된 화상에 흐림이 없고, 충분한 화상동도를 지닌 선명한 화상이 형성을 필요가 있는 것을 봄이지만, 그는 고속화, 에너지절약화 및 높은 현상내구성이 요구되고 있다. 또한 특히 안정성의 향상의 관점에서, 유지보수 불필요화가 급하게 요구되고 있고, 또한 저온정착성이 우수한 토너가 요청되고 있다. 토너의 정착성을 개선하기 위해서는, 일반적으로 용융시의 토너의 절도를 저하시켜서 해당 토너와 정착기재와의 접촉면적을 크게 할 필요가 있고, 그 때문에 증래 사용하는 바인더수지(즉 결착수지)의 유리전이온도(T_g)를 저하시키거나 분자량을 적게 하는 것이 행해져 왔다.

그러나 유리전이온도가 낮을 수지는 일반적으로 내블로킹성이 좋지 않으므로, 토너의 사용시 혹은 저온시에 분체로서 안정적으로 존재시키기가 어렵고, 또한 분자량이 적고 고무등성이 수지를 사용할 경우 그리고 토너화상을 열을 이용해서 정착시킬 경우에 해당 정착동안에 열통과 용융상태의 토너가 직접 접촉하게 된다.

이 때 열을 상으로 이행한 토너가 해당 토너이후에 공급되는 전사지 등을 오염시키는 문제가 있다(이 것을 오프셋현상이라 칭함).

이 문제점을 해결하기 위해 분자량분포를 넓게 하는 것이 일반적으로 행해지고 있어 수지가 용해될 때의 고유등경과 고온시의 고정성을 동시에 만족시키기, 저온정착성과 고온시의 내오프셋성을 동시에 달성시키고 있다.

그러나 저분자량쪽의 조성비를 높게 하거나, 저분자량쪽의 폴리머의 분자량을 적게 한 경우 고유등성을 확보되어 저온정착성을 얻어지나, 내오프셋성을 확보되고 또 분자량의 저하에 의해 주지 자체의 강도가 저하하고, 장시간 운전에 의한 토너의 열화가 일어나, 화결이 약화된다라고 하는 문제가 있었다.

또한 저분자량 수지의 양을 높이거나, 수지의 분자량을 크게 하면, 내오프셋성을 개선되나, 고유등성이 저해되므로 저온정착성을 약화된다.

마지막으로, 증래의 기술에 의하면 저온정착성과 내오프셋성(이를 2가지 특성은 미용배반적인 특성임)을 동시에 우수한 성능으로 봄현시키는 것은 불가능하다.

일반적으로, 바인더수지로서 사용되는 폴리에스테르수지도, 정착성 및 내오프셋성을 만족시키기 위해 분자량분포를 넓게 할 필요가 있고, 그 때문에 3각용성 모노머를 사용하고 있다.

그러나 일반적으로 디카르복시산을 볼수증합하면서 폴리에스테르를 제조하는 과정에 있어 증합반응에 3작용성 모노머를 주입해서 볼수증합반응과 카교반응을 동시에 진행시킬 경우 카교반응이 지나치게 진행되면 외이세이트효과(Ester Isocyanate effect)로 수지가 교반응에 감기 교반응으로 된 글을 진행시킬 필요가 있었다.

본 발명자들은 이미 일본국 특공등록 제101319호 공보 등에 있어서, 특정의 우레탄카교결합에 의해 폴리에스테르수지의 분자량을 고분자화하는 동시에, 분자량분포를 넓게 하는 기술을 개시하였다. 이 기술은, 카교용 폴리에스테르수지와 저온성 저분자량 폴리에스테르수지를 개별적으로 제조하고 양자를 혼합해서, 일어진 혼합률과 디카르복시산의 미소시마네이트를 2폭압출기 등을 통해 혼련시키기, 가교반응시키는 방법이다. 이 기술은, 당시의 시대적 요청에 부응하는 것이 가능했던 점에서 매우 의미있는 기술이나 그 활용사거나 인생기의 고속화, 디지털화 및 디스플레이 기술이 대폭 진전되었으므로, 이 기술에 의한 다른 분야에서도 저온정착성을 봄현시키기 위해 저분자량수지의 비율을 높게 해서 유동성을 높게 하면 내오프셋성이 약화될 경우가 있고, 즉으로 저분자량수지의 내오프셋성을 얻기 위해 고분자량수지의 비율을 증대시켜 고정성으로 하면 정착성이 블링으로 봄경우가 있었다.

또, 일본국 공고특허령 8-5947호 공보에는 개질화된 폴리에스테르수지를 합유하는 토너에 관한 기술이 개시되어 있다. 즉 폴리에스테르, 특정의 하이드록시카르복시산, 특정의 디올, 특정의 디카르복시산 및 특정의 카교제를 소정 비율로 반응시켜서, 폴리화학적 특성이 우수한 고체재료 등에 유용한 강기 수지를 제조한다. 보다 구체적으로는, (A) 폴리에스테르 또는 폴리에스테르혼합물(1 내지 99중량%), (B) C2 내지 C2의 하이드록시카르복시산 또는 그 유도체(0 내지 60중량%), (C) C2 내지 C2의 디올(40 내지 60중량%), (D) C3 내지 C2의 카르복시산(40 내지 60중량%) 또는 그 유도체(1 내지 99%) 및 (E) 카교제(예를 들면 무수 트리멜리트산)(0 내지 10%)인 130 내지 350°C에서 에스터르진이미드의 존재하에 반응시켜서 목적으로 하는 수지를 제조한다. 여기서, 성분(A) 내지 (E)는 합계로 100%이며, 성분(C) 및 (D)는 합계로 100%인 것이 바람직하다.

그러나 일본국 공고특허령 8-5947호 공보에 개시되어 있는 기술만으로는 하기 특성:

- (1) 우수한 내블로킹성,
- (2) 우수한 내오프셋성,
- (3) 우수한 부식성,
- (4) 우수한 기계적 내구성,
- (5) 우수한 액수분산성 및

(6) 현상후의 정착성과 현상내구성간의 우수한 밸런스

를 동시에 만족시키는 것은 불가능하였다.

근년, 전자사진방식으로의 화상형성방식으로서, 컴퓨터나, 팩시밀리장치로부터 정보를 출력할 수 있는 디지털방식이 국풍을 받고 있다. 미 디자틀방식의 노광에 대해서는 노광주단으로서 레이저가 이용되고 있으므로, 증례의 아님으로 그방식에 비해서 미세한 선화상을 출력할 수 있어, 보다 섬세한 화상을 얻을 수 있도록 입자직경(평균입자직경)이 적은 토너가 요구되고 있다.

그러나, 토너의 입자직경을 적게 한 경우, 그 내부에 할당된 수자의 강도, 즉, 기계적 내구성이 적으면 토너의 제조공정에 있어서, 바람직하지 않은 미분말의 발생량이 다양으로 되게 되어, 생산효율이 대폭 떨어져, 비용상승의 커다란 원인으로 된다고 하는 문제점이 있었다.

또, 토너의 입자직경을 적게 한 경우, 복사기내에서 캐리어와의 교반중에 미분말이 발생하기 쉬워, 캐리어가 오염되고, 대전량을 불안정하게 하거나, 흐림의 발생을 유발할 경우가 있어, 유지보수불필요를 요구하는 현상황에 응하기 곤란하다고 하는 문제점이 있었다.

즉, 복사기의 조작(이 조작에는 토너의 취급을 포함함)에 있어서는 유지보수불필요로 하는 것이 요구되고 있고, 따라서, 캐리어오염이 적고, 장기간 안정한 현상화상을 얻는 것이 가능한 현상내구성이 있는 토너가 강하게 요구되고 있다.

비인더수지만으로 정착성과 내오프셋성의 양립률을 도포할 뿐만 아니라, 미현성을 부여가능한 철가제(왁스)를 사용하는 것을 목적으로 하는 것이 널리 알려져 있다.

왁스를 사용한 경우, 복사기내에서 캐리어와의 교반중에, 토너조성을통한 왁스가 해당 토너조성을 표면으로부터 떨어져 대전량을 불안정하게 하거나, 김광체상에 페르밍(Peeling)을 일으키거나 한다고 하는 문제점이 있었다.

미와 같은 문제점을 방지하기 위해서, 왁스가 토너중에 미세하게 분산하고 있을 것이 요구된다. 미는 왁스로서는 일반적으로 저분자량의 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌이 이용되므로, 일반적으로 폴리에스테르 등과의 상용성을 다른 것이 많고, 이 때문에 토너에 분산시킬 경우, 입자직경이 커지게 되는 경향이 있다.

근년, 인쿠비증기에 따라 에너지 사용량이 확대되어 사원이 고갈되고 있다. 미와 관련해서, 차원절약, 에너지절약, 자원의 재활용 등이 요구되고 있다.

PET봉에 대해서도, 각 자자체가 재활용을 행하기 시작하여, 역류나 용기로서 이용하기 시작하고 있으므로, 리사이클(재활용) PET의 재이용의 욕망도 높다.

본원의 경쟁력 분석**발명의 목적**

본 발명의 목적은, 증례의 기술에서는 얻을 수 없었던 하기 특성:

- (1) 우수한 내블로킹성,
- (2) 우수한 내오프셋성,
- (3) 우수한 분산성,
- (4) 우수한 기계적 내구성,
- (5) 우수한 왁스분산성 및
- (6) 현상률의 정착성과 현상내구성간의 우수한 밸런스를 모두 지니는 우수한 전자사진용 토너조성을 제공하는 데 있다.

발명의 개시

본 발명은, 하기 [1]~[3]항에 기재한 사항에 의해 특별된다.

[1] 비인더수지성분[성분(A)]과 학색제성분[성분(B)]을 함유해서 이루어진 토너조성을에 있어서,

상기 비인더수지성분[성분(A)]은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]을 함유해서 이루어지고,

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다가일률유래 원자단 0기, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가일률유래 원자단의 합계률수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가일률유래 원자단 39.9 내지 65를%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가일률유래 원자단 0.1 내지 20를%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가일률유래 원자단 15 내지 60를%로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(6)으로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가일률유래 원자단의 합계률수를 기준으로 해서 0.1 내지 20를%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(6)으로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 폴리에스테르수지이다.

상기 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가일률유래 원자단 0기, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가일률유래 원자단의 합계률수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가일률유래 원자단 40 내지 85를%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가일률유래 원자단 15 내지 60를%인 선형상 방향족 폴리에스테르수지이다.

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총증량을 기준으로 하여, 성분(a-1) 5 내지 80증량%, 성분(a-2) 20 내지 95증량%인 것을 특징으로 하는 트너조성을.



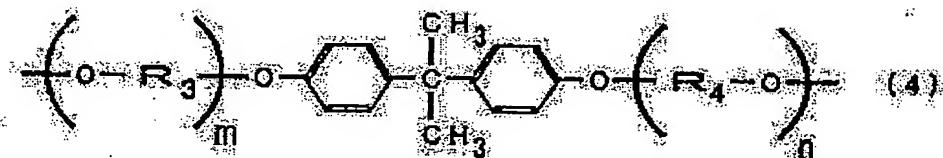
(1)



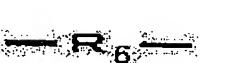
(2)



(3)



(4)



(각증, 화학식(1)에 있어서, O는 다가일률유래 원자단이며)

화학식(2)에 있어서, R1은 에틸렌기, 프로필렌기, 미소부틸렌기 및 브틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고,

화학식(3)에 있어서, R2는 프로필렌기, 미소부틸렌기 및 브틸렌기를 포함하는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고,

화학식(4)에 있어서, R3 및 R4는 각각 드립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 미소부틸렌기 및 브틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고,

화학식(5)에 있어서, m 및 n은 각각 드립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고,

화학식(6)에 있어서, R6은 치방족미아모 되고 혹은 방향족미아모 되며, C 및 H以外의 원자로서 N, O 및 S를 포함하도 되는 탄소원자수 1 내지 20의 원자단임.

[2] 비인더수지성분(성분(A))과 친선제성분(성분(B))을 합유해서 이루어진 트너조성을에 있어서,

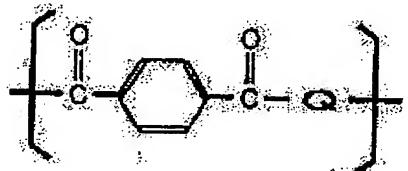
상기 비인더수지성분(성분(A))은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-1))과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-2))을 합유해서 이루어지고,

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-1))은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)증의 다가일률유래 원자단 0개, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가일률유래 원자단의 합계를수를 기준으로 하여, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가일률유래 원자단 39.9 내지 65를%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가일률유래 원자단 0.1 내지 20를% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가일률

유래 원자단 15 내지 60를 %로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(5)로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가일클유래 원자단의 합계률수를 기준으로 해서 0.1 내지 20를 %이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(5)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 플리에스테르수지이며,

상기 선형상 방향족 플리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가일클유래 원자단 0개, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가일클유래 원자단의 합계률수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가일클유래 원자단 40 내지 85 를 % 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가일클유래 원자단 15 내지 60를 %인 선형상 방향족 플리에스테르수지이며,

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총총량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 트너조성을.



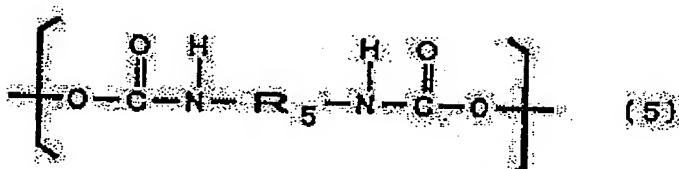
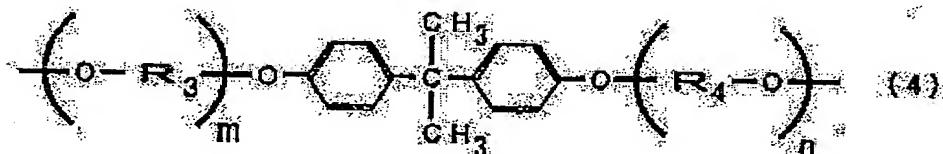
(1)



(2)



(3)



(5)

(식증, 화학식(1)에 있어서, R는 다가일클유래 원자단이다;

화학식(2)에 있어서, R₁은, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

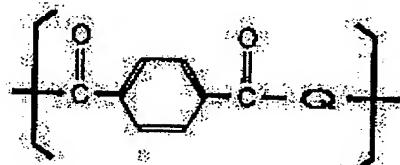
화학식(3)에 있어서, R₂는, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

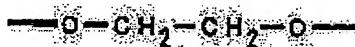
화학식(4)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고;
화학식(5)에 있어서, R₁는 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단임.)

[3] 상기 [1]항 또는 [2]항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 점단성이, 온도로서 가로축을 G(저점탄성률)의 대수로서 세로축을 이용해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서의 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되는 것인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

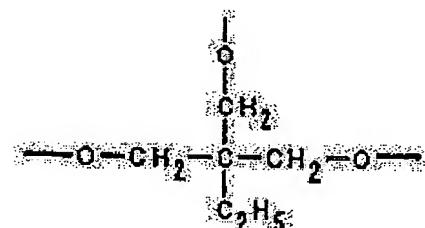
[4] 상기 [2]항 또는 [3]항에 있어서, 상기 화학식(2)가 하기 화학식(2')이고, 상기 화학식(3)이 하기 화학식(3')이고, 상기 화학식(4)가 하기 화학식(4') 및/또는 하기 화학식(4')이며, 상기 화학식(5)가 하기 화학식(5')인 것을 특징으로 하는 토너조성을.



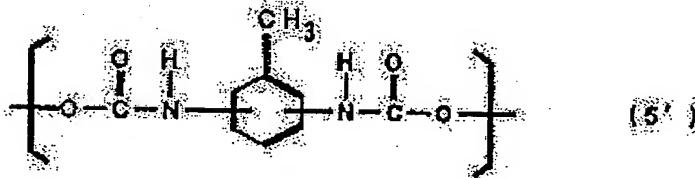
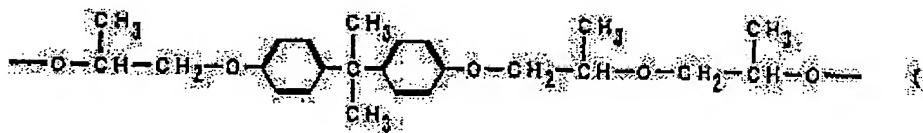
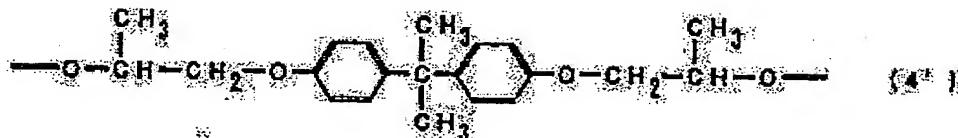
(1)



(2')



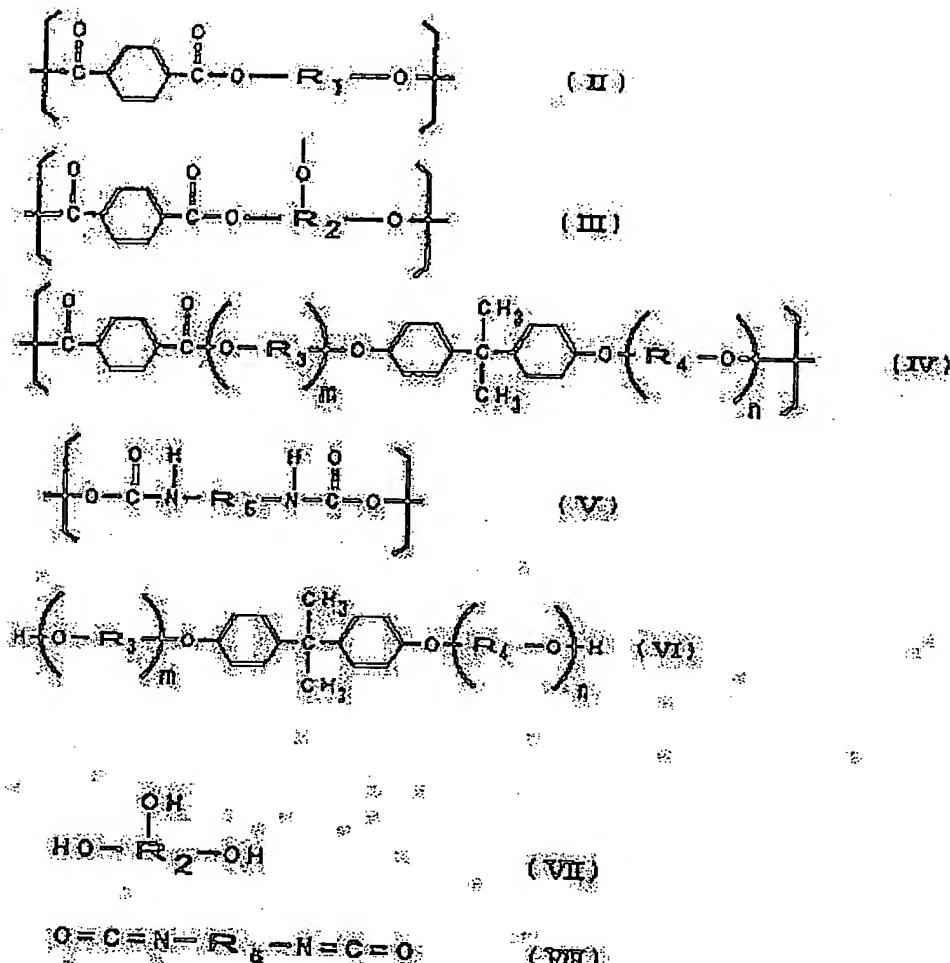
(3')



(5')

[5] 상기 [1]항 내지 [4]항을 미는 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 베타트리하이드로포린(THF)가용부분에 대해서, 엘루고크로마토그래피(GPC)로 특장한 경우, 분자량분포(Mw/Mn)가 6 내지 100인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

- [6] 상기 [1]항 내지 [5]항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로프란(THF)가용부분에 대해서, 젤 투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 경우, 피크분자량이 1,000 내지 8,000인 것을 특징으로 하는 토너조성을.
- [7] 상기 [1]항 내지 [6]항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로프란(THF)가용부분이, 바인더수지성분[성분(A)]중 0.1 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성을.
- [8] 상기 [1]항 내지 [7]항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 [유리전이온도(T_g)가 40 내지 70°C인 것을 특징으로 하는 토너조성을.
- [9] 상기 [1]항 내지 [8]항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 밀도가 1.22 내지 1.27g/cm³인 것을 특징으로 하는 토너조성을.
- [10] 상기 [1]항 내지 [9]항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 애가가 0 내지 100KDa/mg/g인 것을 특징으로 하는 토너조성을.
- [11] 하기 화학식(I)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 하기 화학식(IV)로 표시되는 2기알콜과, 하기 화학식(VI)로 표시되는 3기알콜을 할유해서 이루어진 다기알콜로 해증합(depolymerization)한 를에 또는 이 해증합과 동시에, 하기 화학식(VII)로 표시되는 가교제를 첨가해서 가교반응을 행함으로써, 상기 화학식(I)로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(II)으로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식(V)로 표시되는 가교기를 지닌 가교방향족 폴리에스테르수지성분(a-1)[해당 성분(a-1)에 있어서, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 다기알콜우래 원자단의 합계를주를 기준으로 하여, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 할유량이 39.9 내지 65를%, 하기 화학식(III)으로 표시되는 반복단위의 할유량이 0.1 내지 20를%, 화학식(V)로 표시되는 반복단위의 할유량이 15 내지 60를%, 화학식(V)로 표시되는 가교기의 할유량이 0.1 내지 20를%이고, 상기 화학식(II), (III) 및 (IV)로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 반복단위가 화학식(V)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있음을]를 제조하는 제 1공정,
- 상기 화학식(I)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 상기 화학식(V)으로 표시되는 다기알콜을 할유해서 이루어진 다기알콜로 해증합함으로써, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위를 지닌 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)][해당 성분(a-2)에 있어서, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 할유량이 40 내지 80를%이고, 화학식(IV)로 표시되는 반복단위의 할유량이 15 내지 60를%임]를 제조하는 제 2공정,
- 상기 제 1공정에서 제조한 성분(a-1)과 상기 제 2공정에서 제조한 성분(a-2)를, 해당 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%의 비율로 용융혼련함으로써 바인더수지성분[성분(A)]을 제조하는 제 3공정,
- 상기 제 3공정에서 제조한 바인더수지성분[성분(A)]과 캐색제성분[성분(B)]을 용융혼련해서 토너조성을을 제조하는 제 4공정을 구비한 것을 특징으로 하는 토너조성을의 제조방법.



(식증: 화학식 (I)에 있어서, R_1 은, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 대지 10의 원자단이고;

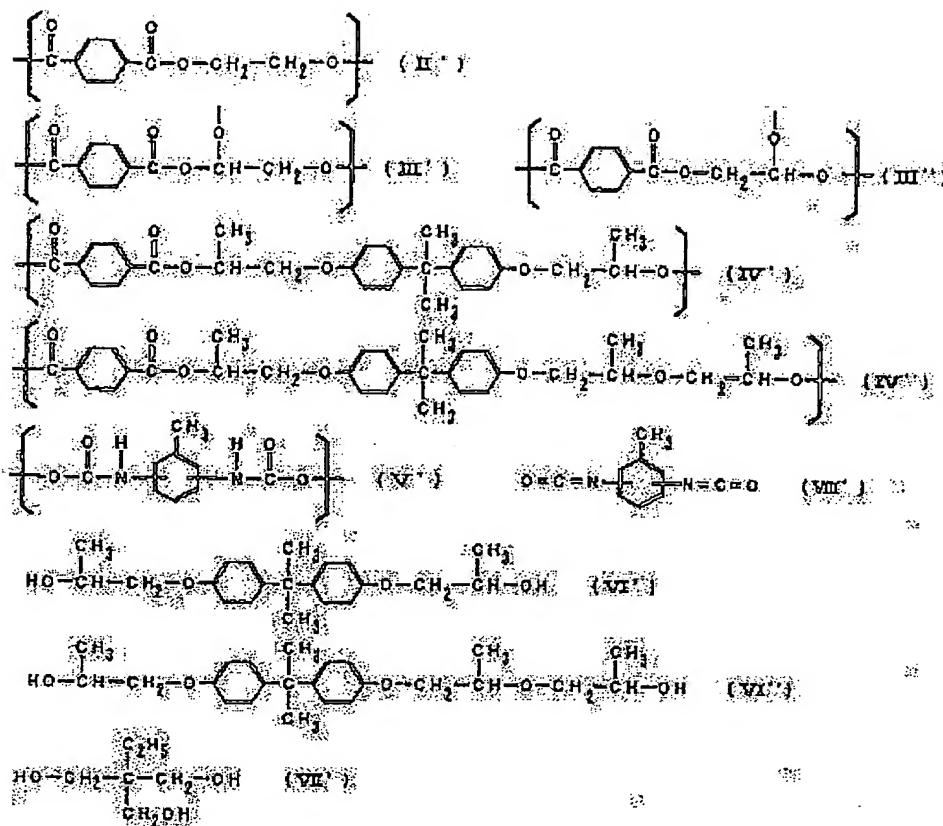
화학식 (III) 및 화학식 (VII)에 있어서, R_2 은, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 대지 10의 원자단이고;

화학식 (IV) 및 화학식 (VI)에 있어서, R_3 및 R_4 는 각각 드립적으로, 등을 혹은 상이해도 되며, 메틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 대지 10의 원자단이고;

화학식 (V) 및 화학식 (VI)에 있어서, R_5 및 R_6 는 각각 드립적으로, 등을 혹은 상이해도 되며, 1 대지 10의 원자단이고;

화학식 (V) 및 화학식 (VI)에 있어서, R_7 는 지방족이어도 되고, 혹은 영향족이어도 되며,フェ닐기를 포함하는 탄소원자수 6 대지 20의 원자단임.)

[2] 상기 [1] 항에 있어서, 상기 화학식 (I)가, 하기 화학식 (II)이고, 상기 화학식 (II)이, 하기 화학식 (III) 및 또는 하기 화학식 (IV)이고, 상기 화학식 (IV)가, 하기 화학식 (IV') 및/또는 하기 화학식 (V)이고, 상기 화학식 (V)가, 하기 화학식 (V')이고, 상기 화학식 (VI)이, 하기 화학식 (VI') 및/또는 하기 화학식 (VI')이고, 상기 화학식 (VII)이, 하기 화학식 (VII')인 것을 특징으로 하는 도너조절률의 제조방법.



[13] 상기 [11]항에 있어서, 상기 화학식(I)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르가, 리사 이를 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 및/또는 리사이클 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)인 것을 특징으로 하는 토너조달기의 제조방법.

발명을 실시하기 위한 최량의 형세

이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 사용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 함유되는 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]에 있어서, 다가일클루리 원자단이, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가일클루리 원자단의 합계률수를 기준으로 하여, 화학식(2)로 표시되는 다가일클루리 원자단을 39.9 내지 65를 ×, 화학식(3)으로 표시되는 다가일클루리 원자단을 0.1 내지 20를 × 및 화학식(4)로 표시되는 다가일클루리 원자단을 15 내지 60를 × 함유하고, 또한 화학식(6)으로 표시되는 가교기기, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가일클루리 원자단의 합계률수를 기준으로 하여 0.1 내지 20를 × 존재할 필요가 있다.

화학식(2)로 표시되는 다가일클루리 원자단의 비율이 39.9를 ×미만이면, 밀도가 낮아지고 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바롭직하지 않다. 또 65를 ×를 초과하면 밀도가 높아지고 분쇄성이 악화되므로, 이러한 비율은 생산성의 면에서 바롭직하지 않다.

화학식(3)으로 표시되는 다가일클루리 원자단의 비율이 0.1를 ×미만이면, 화학식(6)으로 표시되는 가교기기, 특히 가교기 거의 일어나기 어려워 고분자량 중합체성분이 적어져 내오포센성이니 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바롭직하지 않다. 20를 ×를 초과하면 폴리에스테르중합체 등에 의해 고분자화시킬 때, 금속한 결합 반응에 의해서 반응제어가 곤란하므로, 이러한 비율은 바롭직하지 않다.

화학식(4)로 표시되는 다가일클루리 원자단이, 15를 ×미만이면 밀도가 높아져서 분쇄성이 악화되므로, 이러한 비율은 생산성의 면에서 바롭직하지 않다.

화학식(6)으로 표시되는 가교기의 비율이 0.1를 ×미만이면 목적으로 하는 가교반응이 일어나기 어려워 고분자를 중합체 성분이 적어져서 내오포센성이나 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바롭직하지 않다. 또, 20를 ×를 초과하면 목적으로 하는 가교반응의 제어가 곤란해지므로, 이러한 비율은 바롭직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 함유되는 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분

(a-2)]에 있어서, 다가알콜유래 원자단이, 해당 성분(a-2)의 분자내에 존재하는 다가알콜유래 원자단의 합계률수를 기준으로 하여, 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 40 내지 85%를%, 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 15 내지 60%일 필요가 있다. 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 40%미만이면 밀도가 낮아져서, 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 또, 85%를%를 초과하면 밀도가 높아져서, 분쇄성이 악화되므로, 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 15%미만이면 밀도가 높아져서, 분쇄성이 악화되므로, 이러한 비율은 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

60%를%를 초과하면 밀도가 낮아져서, 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 있어서, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]의 비율은, 성분(a-1)이 5 내지 80증량%, 성분(a-2)이 20 내지 95증량%일 필요가 있고, 성분(a-1)이 10 내지 70증량%, 성분(a-2)이 30 내지 90증량%인 것, 미 바람직하고, 성분(a-1)이 10 내지 60증량%, 성분(a-2)이 40 내지 80증량%인 것, 미 더운 바람직하다.

성분(a-1)이 5증량%미만이면 고분자량 중합체 경질이 부족하여, 내오프셋성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 성분(a-2)이 20증량%미만이면, 저분자량 중합체 경분이 부족하여, 정착성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않고, 또 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 올더(shoulder) 또는 피크가 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되지, 미분곡선의 최대치를 지닌 올더 또는 피크가 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되지 않으므로 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 점탄성은, 온도를 기준축에, G(저점탄성률)의 대수를 세로축에 이용해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 올더 또는 피크가 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현될 필요가 있다,

미경에 의해, 바인더수지성분과 액스, 축삭제성분 등을 응용온열을 100의 정도가, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 올더 또는 피크가 발현되지 않는 경우보다 높아져, 액스나 축삭제 등의 분산이 매우 양호해진다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]은, 분자량분포가 넓은 것, 즉, GPC(표준물질로서 폴리스티렌을 이용하는 질트아크로마트그래피)로 평가한 때의 M_w/M_n (분자량분포)이 5 내지 100일 필요가 있고, 바람직하게는 12 내지 100일 필요가 있다. M_w/M_n 이 60%미만이면, 내오프셋성이 부족해지므로, 이러한 M_w/M_n 는 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]은, GPC에 의해 평가한 때의 피크분자량은 1000 내지 8000일 필요가 있다. 피크분자량이 1000미만이면, 내오프셋성이거나 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 피크분자량은 바람직하지 않다. 또, 8000을 초과하면 정착성이거나 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 올더 또는 피크가 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되지 않으므로, 이러한 피크분자량은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 할당되는 터트리하이드로프린(THF)불용분(25%)이, 수지성분(A)즉, 0 내지 40증량%일 필요가 있다. 0.1증량%미만에서는 내오프셋성이 악화되므로, 이러한 양은 바람직하지 않다. 또, 미경은 40증량%를 초과하면, 정착성이 악화되므로, 이러한 양은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 밀도는, 1.22 내지 1.27g/cm³이며, 보다 바람직한 형태에서는 1.23 내지 1.27g/cm³이다.

1.22g/cm³미만의 밀도에서는, 기계적 내구성이 악화되고, 1.27g/cm³를 초과하면, 분쇄성이 악화되며, 생산성이 면에서 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 아기는 0 내지 100KOHmg/g일 필요가 있고, 바람직하게는 0 내지 70KOHmg/g이고, 보다 바람직하게는 0 내지 50KOHmg/g이다. 100KOHmg/g을 초과하면 흡습성이 높아져, 고온고습하의 대진작성성이 악화되므로 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 있어서, 아기는, 바인더수지조성을[성분(A)] T_g(유리전이온도)는, 통상, 40 내지 70°C일 필요가 있다. T_g가 40°C미만이면, 투너가 블로킹이거나 폴리는 투너입자의 풍진을 일으키므로, 이러한 T_g는 바람직하지 않다. 또, T_g>70°C를 초과하면 정착성이 열등하므로, 이러한 T_g는 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되는 바인더수지성분[성분(A)]의 아기는, 0 내지 100KOHmg/g일 필요가 있고, 바람직하게는 0 내지 70KOHmg/g이고, 보다 바람직하게는 0 내지 50KOHmg/g이다. 100KOHmg/g을 초과하면 흡습성이 높아져, 고온고습하의 대진작성성이 악화되므로 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 있어서, 아기는, 바인더수지조성을[성분(A)] T_g에 존재하는 아기를 에스테르화하는 데 필요한 산수소를 충화하는 데 필요한 수산화칼륨의 %수를 나타낸다.

본 발명에 이용되는 원료의 1개인 리사이클(재활용)PET(폴리에틸렌이터프탈레이트) 또는 리사이클PBT(폴리부틸렌이터프탈레이트)는, 리사이클PET 혹은 PBT를 폴리이코히드록사공정으로, 중량평균분자량이 20,000 내지 90,000정도인 것, 미지만, 분자량분포 조절, 제조방법, 사용할 때의 형태 등에 제한되는 것은 아니다. 또, 본 발명에 이용되는 PET 또는 PBT는 리사이클PET 혹은 PBT에 제한되는 것은 아니다.

본 발명에 있어서의 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]를 해증합 및/또는 증축합할 때에는, 필요에 따라서 일반적으로 알려져 있는 에스테르화통배, 에스테르교환통배 및 증합통매를 활용해도 된다. 예를 들면, 디부틸주석육사미드, 3진화안티몬, 마세트산, 마세트산마이연, 마세트산마그네슘, 마세트산망간, 2산화게르마늄 등을 들 수 있다.

발명에 있어서 이용되고 있는 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]는, 200 내지 270°C 보다 바람직하게는, 220 내지 260°C에서 해증합 및/또는 증축합해서 제조하는 것이 바람직하다.

일반적으로 반응온도가 200°C보다도 낮을 경우, 해증합할 때의 병합족 폴리에스테르(예를 들면, PET 혹은 PBT)의 용해성이 악화되어 반응시간이 연장되고, 산정분(예를 들면, 테라프탈산)의 다기합물에 대한 용해성도 악화되므로 바람직하지 않다.

일반적으로는, 반응온도가 270°C를 초과할 경우, 원료의 분해가 일어나므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 넓은 분자량분포를 지닌 폴리에스테르수지의 제조방법은, 먼저, 선형상 방향족 폴리에스테르와 가교용 방향족 폴리에스테르를 만들어서, 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 다기미소시니아이트로 우레탄화 반응을 행하는 방법에 대해서 설명하였으나, 반드시 이 방법에 한하지 않고, 다른 방법, 예를 들면, 가교용 방향족 폴리에스테르와 다기미소시니아이트의 반응을 선형상 방향족 폴리에스테르와의 혼합전에 행하는 방법, 글리시딜기에 의한 산알단폴리에스테르의 사슬신장반응이나 단순히 조작용성 모노머에 의한 고분자화 방법 등 어느 것을 이용해도 된다.

본 발명에 있어 서의 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(4-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(4-2)]에 사용되는 산성분으로서는, 화학식(1)로 표시되어 있는 테레프탈산을 항상 함유하고 있고, 그 밖에는 중래 폴리에스테르수지를 제조할 때에 이용되고 있는 기타 산을 어느 것이라도 이용하는 것이 가능하다. 테레포탈산이 외에 바람직한 것으로서는, 예를 들면, 말린산, 죽신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바조산, 아젤라산 등의 일킬디카르복시산류, 말레산, 품마르산, 시트록산, 미티콘산 등의를 포화디카르복시산류, 페탈산, 아소프탈산 등의 벤조디카르복시산류, 미클 디카르복시산류의 무수를 또는 저급일킬에스테르류 등을 들 수 있다.

또, 본 자량을 조정할 목적으로, 1가카르복시산 및 3가미상의 다기카르복시산을 이용하는 것도 가능하다. 1가카르복시산으로 바람직한 것으로서는, 육탄산, 대칸산, 도데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등의, 지방족 1가카르복시산을 들 수 있고, 불기나 불포화기를 지니고 있어도 되고, 또 이를 지방족 1가카르복시산으로 유리전이온도를 낮춰 성질이 있으므로, 유리전이온도를 조절하기 위해 벤조산, 나프탈렌카르복시산 등의 방향족 1가카르복시산을 이용해도 된다. 3가미상의 다기카르복시산으로서는 트리멜리트산, 피로멜리트산 및 미들의 산부수를 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어 서의 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(4-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(4-2)]에 사용되는 알콜경분중, 화학식(2)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면, PET중에 함유되어 있는 화학식(2')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민에틸렌글리콜이나, PBT중에 함유되어 있는 1,4-부탄디올을 들 수 있다. 또, 기타 지방족 2가알콜로서는, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,5-페타디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올 등을 들 수 있다.

화학식(3)으로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민으로서는, 예를 들면, 트리메틸프로판(화학식(3'))로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민외에, 글리세린, 2-메틸프로판트리올, 트리메틸콜레리드 등을 들 수 있다.

화학식(4)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면, 화학식(4')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민 비스페놀 A의 각 말단에 1개의 프로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드부기를이나, 화학식(4)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민 비스페놀 A의 환족의 말단에 1개의 프로필렌옥사이드가, 다른 쪽의 말단에 2개의 프로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드부기를 들 수 있다. 기타 모노머로서는, 비스페놀 A의 양 말단에 디스페놀의 투로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 프로필렌옥사이드부기를, 비스페놀 A의 양 말단에 디스페놀의 에틸렌옥사이드를 부가해서 얻어진 에틸렌옥사이드부기를 등으로 사용 가능하다.

상기 일킬옥사이드부기를은, 해당 일킬렌옥사이드단위중의 단소수가 2 내지 100이고, 부기수(화학식(4)에 표시한 2과 3의 합)가 2 내지 20의 적수로 필요가 있다.

미클 저방족 2가알콜, 지방족 3가알콜, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드(2개)부기들, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드(3개)부기들 등 외에, 시클로펜산디메탄을 비롯한 수첩비스페놀 A 등의 지환식 디올, 비스페놀 A 혹은 비스페놀 S유도체, 예를 들면, 비스페놀에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등을 부가한 비스페놀 디아, 비스페놀 오의 일킬렌옥사이드부기들, 비스아이드류에서 탈레티리프탈산, 비스아이드류 시프로필렌테리프탈산, 비스아이드류 카보틸테리프탈산 등의 방향족 디올, 페탈(펜타에리트리톨), 소르비톨, 소르비坦 등 4가미상의 다가알콜 등을 중래 폴리에스테르수지를 제조할 때에 이용되고 있는 다가알콜을 어느 것이라도 사용할 수 있다. 또, 본 자량을 조정할 목적으로 1가 알콜을 이용하는 것도 가능하다.

1가밀률의 바람직한 것으로서는, 육탄, 대칸, 도데칸, 미리스트랄, 팔마릴일, 스레이미릴일, 틀레밀일, 등의 지방족 1가알콜 등을 들 수 있고, 분기나 불포화기를 지니고 있어도 된다.

화학식(5)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 화학식(5')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노미아민 툴릴렌디아미소시아네이트외에, 예를 들면, 카사메틸렌디아미소시아네이트, 이소포론디아미소시아네이트, 디페닐메트리아미소시아네이트, 크릴렌디아미소시아네이트, 테트리메틸렌디아미소시아네이트 등 등을 들 수 있다. 또, 그 외에 3가미상의 다기미아미트를 이용하는 것도 가능하다.

또한, 중동합성에 전체 알콜설분 혹은 전체 카르복시산설분을 기준으로 해서, 2 내지 20를%의 양의 적어도 1종의 간시슬지방족 1가알콜 혹은 간시슬지방족 1가카르복시산의 사용량은, 전체 원료모노머를 기준으로 해서 2 내지 20를%의 양이 바람직하고, 2종이상에서는 물물에의 고온방지성이나 약수분산의 효과는 적고, 20를%를 초과하면 단일작용성 화합물이 충합을 저해하며, 고분자화되기 어려우므로, 이러한 양은 바람직하지 않다.

본 발명에 있어 서, 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(4-1)] 또는 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(4-2)]를 얻을 때의 해결방법 및 또는 중증합방법은, 질소가스 등의 불활성 가스중에서의, 예를 들면, 금용제하 고온증축합, 용액증축합 등의 공기의 방법에 의해 행하는 것이 가능하다. 반응시 산모노머와 알코올모노머의 사용비율은, 전자의 카르복실기기에 대한 후자의 수산기의 몰비로 0.7 내지 1.4인 것이 일반적이다.

본 발명의 토너조성을 할당하는 토너에 있어서, 상기 바인더수지성분[(성분A)]과, 척색제성분(B)이며, 필요에 따라서 해당 성분(A)이외의 공기의 다른 바인더수지, 하전제어제, 육조, 자성체, 표면처리제 등

토너를 제조할 때에 통상 이용되는 재료를 활용하는 것이 가능하다.

상기 바인더수지(성분(A))과 함께 이용될 때의 다른 수지로서는, 종래 토너의 바인더수지로서 공지된 것, 미연 어느 것이라도 되고, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리-P-클로로스티렌, 폴리비닐클루엔 등의 스티렌 및 그 치환체의 단증합체, 스티렌-p-클로로스티렌공증합체, 스티렌-비닐톨루엔공증합체, 스티렌-비닐-포탈렌공증합체, 스티렌-아크릴산에스테르공증합체, 스티렌-메타크릴산에스테르공증합체, 스티렌-비닐-에타크릴산메틸공증합체, 스티렌-비닐메틸케톤공증합체, 스티렌-비닐메틸에테르공증합체, 스티렌-비닐-에틸에테르공증합체, 스티렌-아크릴로니트릴공증합체, 스티렌-부타디에온공증합체, 스티렌-이소프린공증합체, 스티렌-아크릴로니트릴-인덴공증합체 등의 스티렌계 공증합체, 폴리염화비닐, 폐늘수지, 천연변성 폐늘수지, 천연수지변성 밀레산수지, 아크릴수지, 메타크릴수지, 폴리아세트산비닐, 살리코수지, 상기 수지와의 폴리에스테르수지, 폴리우레탄수지, 폴리아미드수지, 푸린수지, 폴리시수지, 크실레수지, 폴리비닐부디릴, 테트펜수지, 쿠마론민네수지, 격무계 수지, 가교된 스티렌계 공증합체 등의 수지를 볼 수 있다. 단, 상기 수지의 양은, 본 발명의 상기 토너조성을의 성능을 실현시키는 범위내에서의 사용량이면 된다.

본 발명의 토너조성을 제조할 때의 하전제어제로서는, 공기의 하전제어제를 단독으로 또는 경용해서 사용하는 것이 가능하다. 하전제어제는, 토너를 소용하는 하전량으로 하는 데 필요한 양이면 되고, 예를 들면, 바인더수지 100중량부에 대해서 0.05 내지 10중량부 정도로 하는 것이 바람직하다. 공기전제어제로서는, 예를 들면, 디그로신계 염료, 세 4급인 모음계 화합물, 트리페닐메탄계 화합물, 미미다졸계 화합물, 폴리아민수지 등을 볼 수 있다. 또, 음하전제어제로서는, 금속(예를 들면, Cr, Co, Al 또는 Fe) 할류 아조계 염료, 살리실산, 금속화합물, 알킬슬리실산, 금속화합물, 칼슘스아렌화합물 등을 볼 수 있다.

본 발명의 토너조성을 제조할 때에는, 착색제(성분(B))로서 종래 토너의 제조에 있어서 이용되는 것이 알려진 착색제는 어느 것이라도 사용가능하며, 이를 착색제의 예로서는, 치방죽, 금속염, 각종 카본클러드로시아닌계 염료, 로다민계 염료, 웨나크리스틴계 염료, 트리일릴메탄계 염료, 안트리카논계 염료, 아조계 염료, 디아조계 염료 등의 염료나 원료를 볼 수 있다. 착색제는, 단독으로 혹은 2중미상을 동시에 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 토너조성을 제조할 때에 이용하는 것이 가능한 자성체로서는, 종래 자성토너의 제조에 있어서 사용되고 있는 강자성의 원소를 포함한 합금, 화합물 등 어느 것이라도 된다. 이를 자성체의 예로서는, 마그네티아트, 마그네마이트, 페라미트 등의 결산화물 또는 2가금속과 산화철과의 화합물을 철, 코발트, 니켈과 같은 금속, 이를 금속의 월루미늄, 코발트, 구리, 납, 마그네슘, 주석, 아연, 앤티몬, 베릴, 비조무스, 카드뮴, 칼슘, 망간, 텘린, 터탄, 텅스텐, 비나듐과 같은 금속의 합금, 및 이를 혼합물을 볼 수 있다. 이를 자성체는, 평균 입자직경이 0.1 내지 2μm, 또한 0.1 내지 0.5μm정도의 것이 바람직하다. 또, 자성체의 토너종의 할무량은, 바인더수지 100중량부에 대해서, 통상 약 20 내지 200중량부, 비율직하게는 4 내지 150중량부이다.

또, 토너의 표지자화로서는, 15 내지 35㎎/g(즉정자장), 1킬로에르스테드)이 바람직하다.

본 발명의 토너조성을 제조할 때에 이용가능한 의스로서는, 예를 들면, 저분자량폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 미세결정성 옥스, 카르나우바의스, 사풀옥스, 파라핀옥스 등의 옥스형태 물질들을 볼 수 있고, 이를 물질은 통상 바인더수지 100중량부에 대해서 0.5 내지 20중량부정도의 양으로 토너중에 첨가한다.

본 발명의 토너조성을 제조할 때에, 표면처리제를 첨가해도 된다. 토너에 대해서 표면처리제를 첨가하는 것은, 토너의 캐리어간, 혹은 토너상호간에 해당 표면처리제가 존재하는 것으로 되며, 현상제의 불활용성성이 향상되고, 또, 현상제의 수명을 향상시키는 것이 가능하다. 구체적인 예로서는, 클로마트, 알루미늄, 산하티탄, 폴리네트리아로로에틸렌, 폴리비닐라데스로리아이드, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리스티렌조미리izer, 살리콘 등의 미분말을 볼 수 있고, 상품명으로서는, 에머로실(AEROSIL) 130, 200, 200V, 200F, 200AD, 300, 300C, 380, R972, R972V, R972CF, R974, R976, RX200, R200, R202, R805, R812, R812S, TT600, MOX80, MOX170, COKE4, 산하티탄 1805, 산하티탄 P25401들은, 낙쁜여어로실(제품 및 대구사제판사 제품임), CAB-O-SIL L90, LM130, LM150, M5, PTG, MS55, HS5, DM1500, M70, MS750, TS720, TS610, TS530이들은, CABOT사 제품임) 등이며, 특히 해당 표면처리제의 표면적으로서는, BET법에 의한 질소흡착에 대해서 비표면적이 30m²/g이상, 특히 50 내지 400m²/g이 바람직하다. 이러한 해당 표면처리제의 첨가량은, 바인더수지 100중량부에 대해서 0.1 내지 20중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 토너조성을 제조하는 방법으로서는, 본 발명의 토너조성을 및 필요한다면 그 밖의 첨가제를 분체혼합기에 의해 충분히 혼합한 후, 혼련기(예를 들면, 가열통, 너너, 12중압밀기 등)를 이용해서 정착점정도 100°C 내지 200°C에서, 바람직하게는, 120 내지 180°C, 보다 바람직하게는, 130 내지 170°C에서 용융 혼련해서 각 구성성분을 충분히 혼련한다. 미용등혼련물을 병각통, 분쇄, 분급하고, 통상 일자 직경 5 내지 20μm의 범위의 입자를 모아 분체혼련기에 의해 표면처리제를 코팅해서 토너를 얻는다.

본 발명의 토너조성을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 현상포로세스, 예를 들면, 캐스케이드현상법, 자기브러시법, 퍼우단, 폴리우드법, 터치다운현상법, 캐리어어서온 분쇄법에 대해서 제조된 저성 토너를 이용하는 소위 마이크로토너현상법, 저성토너입자끼리의 마찰대전에 대해서 필요한 토너전하를 일으키는 소위 바이풀라 마그네트토너현상법 등을 이용하는 것이 가능하다. 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 토너조성을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 정착방법, 예를 들면, 소위 오일포리 혹은 오일도포히트롤법, 플래시정착법, 오일정착법, 인력정착법 등에 이용하는 것이 가능하다.

또, 본 발명의 토너조성을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 흘리팅방법, 예를 들면, 소위 퍼브러쉬(fur brush)법, 플레이드법 등을 이용하는 것이 가능하다.

도면의 각호의 29

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2의 토너조성을과 비교에 3의 토너조성을의 저장단성을과 온도와의 관계를

표시한 그래프.

실험

이하, 실시에 및 비교에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시에는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명이 이를 실시에 기재된 것으로 한정되는 것은 아니다. 각 표증의 수지를 상분석법 및 토너트 성형기법은 이해와 같다.

비인더수지성분(성분(A))의 유리전이온도(T_g)는, 시차주사형 열량측정법(DSC)에 따라, DSC-20(세이코전자 풍업사 제품)에 의해서 측정하였다. 서로 10mg를 20°C에서 100°C까지 10°C/분으로 승온하고, 일어진 커브의 베이스라인과 흡열파크의 경사선과의 교점으로부터 T_g 를 구한다. 이 승온측정전에 일단 수지를 200°C정도까지 승온하고, 5분간 유지한 후, 즉시 상온(25°C)까지 강온하는 조작을 행하여, 수지에 주어진 열미력을 지니게 하는 것이 바람직하다.

비인더수지성분(성분(A))의 산가는, 해당 성분 1g을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수를 말하며, 또 비인더수지성분(성분(A))의 매키는 해당 성분 1g중의 매키를 에스테르화하는 데 필요한 삼무수를을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수를 말한다.

산가의 측정방법은, 예를 들면, JIS에 의거한 충착점에 의한 행하나, 수지의 용해성이 무수한 용제를 사용하는 것이 필요할 것도 없고, 그슬레/디메틸포름아민드(1/1(중량분))의 혼합용제가 특히 바람직하다. 적정의 충점판단은, 시서역에 의한 방법이라도 되고, 전위차적점에 의한 방법이라도 된다.

매키의 측정방법은, 예를 들면, JIS에 의거한 산무수를에 의한 역적정에 의해 행하나, 특히 산무수를에 몬순포름산, 풀매에 이미다졸을 사용하는 방법이 바람직하고, 이를 산무수를과 춤매를 혼합시키는 용제에 페리딘을 사용해서 반응시약으로서 사용한다. 반응시약과 수지를 반응시킨 후에 미틀을 회전하는 용제에 페리딘 혹은 테트라하이드로푸란(THF) 등, 수지의 용해성이 우수한 용제를 사용할 필요성을 말할 것도 없다.

비인더수지성분(성분(A))의 분자량 및 분자량분포는 웰트리크로마토그래피(GPC)를 이용해서 구하였다.

GPC측정조건은, 이하와 같다.

측정장치: SHODEX GPC SYSTEM-21

검출기: 시차율계검출기, SHODEX RI-71S

용매: 테트라하이드로푸란

결과: SHODEX KF-6/KF-800L × 3+KF8000

컬럼온도: 40°C

유속: 1.0ml/분

시료: 0.2증류터트리하이드로푸란용액

결과는 GPC데이터에 있어서, 경대강도가 가장 큰 분자량을 피크분자량으로 하고, 측정데이터로부터 평균 평균분자량(M_w)과 수평균분자량(M_n)을 구한다.

또 측정의 신뢰성을, 산가 측정조건에서 NBR폴리스터렌 시료($M_w=288,000$, $M_n=137,000$, $M_w/M_n=2.11$)에 GPC를 행한 경우 $M_w/M_n=2.11±0.10$ 을 보았으므로서 확인할 수 있다.

비인더수지성분(성분(A))의 THF불용분은 다음의 측정법에 의해서 구하였다. 수지 성분을 5증류차할우하 테트라하이드로푸란용액를 적층하고, 충분히 교반해서 수지가용분을 25°C에서 용매에 완전히 용해시킨 후, 정지한다.

풀용분과 상정액이 완전히 분리하고 있는 것을 확인한 후, 상정액을 분석해서 가용분을 전출함으로써 불용분을 구하였다.

비인더수지성분(성분(A))의 밀도측정은, JISK 5268의 방법 A에 따라 행하였다.

수지성분은, 삼은성습(온도-22°C, 습대습도-65%)에서 40시간이상 습도제어하고, 일어진 재료를 120°C에서 기포가 발생하지 않도록 기억해서 두께 3mm의 시트를 작성하고, 0.1kg으로 서랍판에 걸리고, 이 서랍판에 대해 측정을 행하였다.

비인더수지성분(성분(A)) 및 토너트 점탄성 측정에는 페오로직사 제품인 스트레스닉 티오미터를 사용하였다. 페리를 플레이트를 사용해서, 갤리어, 각주파수는 1Hz, 증열액온 $\times 10^3$ 의 조건하에 50°C에서 200°C까지 2°C/분으로 승온측정을 행하였다. 이 측정결과로부터, 온도를 기록축에, G(저장탄성률)의 대수를 서로 축에 플롯해서 일어진 곡선에 있어서 온도범위 100~140°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 올더 또는 피크가 온도범위 80~내지 200°C에 있어서 발현을 확인할 수 있는 경우를 O, 발현을 확인할 수 없는 경우를 X라 하였다.

토너트 분석성형기는 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 0.60에서 1.00의 군집한 입자직경을 지닌 조(粗)분석토너트시트를 일정 조건하에 제트분쇄하고, 일어진 재료의 체적평균입자직경을 측정하고, 이하의 기준에 따라서 적층의 등급을 매겼다. 또 체적평균입자직경은 블타르카운터에 의해서 구하였다.

○ 11μm >체적평균입자직경 ≥ 7μm

△ 7μm >체적평균입자직경 ≥ 5μm

13시 ~ 체적평균입자직경 > 11μm

× 5μm > 체적평균입자직경

체적평균입자직경 > 13μm

토너의 청탁성의 평가방법은 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 시판의 전자사진복사기를 개별한 복사기로 미정착화상을 작성한 후, 이 미정착화상을 시판의 복사기의 정착부를 개조한 열흘러정착장치를 이용해 서정착하였다. 열흘의 정착속도는 210mm/초로 하고, 열흘의 온도를 5°C 씩 변화시켜서 토너의 정착을 행하였다. 일마진 정착화상을 흰보이필사 제품의 특수고무(모래고무)에 의해 0.5kg의 하중을 걸어 10회 마찰시킨 후, 이 마찰시험전후의 화상농도를 맥베스식 빛시동도계에 의해 측정하였다. 즉, 온도에서의 화상농도의 변화율이 1%미만으로 된 최저의 정착온도를 취해서 최저정착온도로 하였다. 또, 여기서 사용된 열흘러정착장치는 실리콘 오일공급장치를 지니지 않는 것이다. 또, 환경조건은 상온상습(온도=22°C, 상대습도=55%)으로 하였다.

○ 최저정착온도 > 150°C

△ 190°C > 최저정착온도 > 150°C

× 최저정착온도 > 190°C

토너의 내오피센성 평가방법은, 상기 최저정착온도의 측정에 준하였으나, 상기 복사기로 미정착화상을 작성한 후 토너성을 선사해서 살피는 열흘러정착장치에 의해 정착처리를 행하고, 이어서, 백지의 복사지를 마찬가지의 조건하에서 해당 열흘러정착장치에 보니시 빛시동상에 토너오염이 생겼는지의 여부를 응안으로 관찰하는 조작을, 상기 열흘러정착장치의 열흘러설정온도를 순차 상승시킬 상태에서 반복해서 토너에 의한 오염이 생긴 최저의 설정온도를 취해서 오피센비(%)으로 하였다.

또, 환경조건은 상온상습(온도=22°C, 상대습도=55%)으로 하였다.

○ 오피센발생온도 > 240°C

△ 240°C > 오피센발생온도 > 220°C

× 220°C > 오피센발생온도

토너의 내블로깅 평가방법은, 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 온도=50°C, 상대습도=60%의 환경조건 하에서 48시간 복사를 행하여 토너 5g를 150마리의 제예 놓고, 흐로스카와분체공학연구소 제품인 파우더테스터의 가변저항기의 노출률을 9으로 해서, 1분간 진동을 가하고, 진동률의 150마리의 체장에 담은 중량을 측정하여 진존증량비를 구하였다.

○ 20% > 진존증량비

△ 35% > 진존증량비 > 20%

× 진존증량비 > 35%

토너의 기계적 내구성의 평가방법은, 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 라보레이터리 분쇄기(마이카(KM)사제품)에 10.60g에서부터 1.00mm의 구을한 입자직경을 지닌 조분체 토너(10g)를 투입하여, 30초간 고관하고, 입자직경이 10%미하인 그 미세 분체 토너의 비율로부터 토너의 기계적 내구성을 판단하였다. 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 20증류%미하

△ 20증류%초과

× 30증류%초과

토너의 악수분산성 평가방법은, 시험토너시료의 두교형 전자현미경에 의한 관찰을 행하여, 토너시료층에 분산된 악수의 입자직경으로부터 판단하였다. 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 2μm > 분산된 악수의 입자직경

△ 5μm > 분산된 악수의 입자직경 > 2μm

× 분산된 악수의 입자직경 < 5μm

토너의 현상내구성 평가방법은, 시판의 전자현미경복사기에 해당 토너를 출전하고, 각각 연속복사를 행하여 흐름의 악화, 즉, 배경의 오염이 발생하기 시작한 매수를 응안으로 판단하였다. 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 화질악화개시매수 > 100,000매

△ 100,000매 > 화질악화개시매수 > 10,000매

× 10,000매 > 화질악화개시매수

기교형 병합즉 풀리에스테르(6-1)의 화학식(6)으로, 카교되거나 전의 수지 및 선형상 방향족 풀리에스테르수지(a-2)의 제조는, 이하의 방법으로 행하였다. 수지 a-1의 제조에 대해서 구체적으로 예시한다. A-2로부터 A-5 및 B-1로부터 B-6은, 수지유닛 및 모노머조성, 반응온도, 수지는 적결과를, A-1과 아울러서 표 1(표제: 기교형 병합즉 풀리에스테르(6-1)의 화학식(6)으로 카교되거나 전의 수지의 제조예) 및 표 2(표제: 선형상 병합즉 풀리에스테르수지성분(a-2)의 제조예)에 표시한다.

6-1의 4입구 풀리스크에 환류냉각기, 수분리정지, 질소가스도입관, 온도계 및 교반장치를 부착하고, 풀리

이크형상의 리사이클PET(중량평균분자량: 75,000) 53.0wt%(이 때%는 PET중의 에틸렌글리콜유닛에 의거한 것임), 악토글 KB300(마쓰이타케다케미컬사 제품), 23.0wt%, 트리에틸렌글리콜 20.0wt%, 트리메틸올프로판 4.1wt%, 테레프탈산 32.0wt%를 주입하고, 디부틸주석속도아이드를 전체 주입모노머의 합계중량 100중량부에 대해서 0.3중량부 투입하고, 플라스코내에 질소를 도입하면서 -240°C에서 해동할 및 또는 풀수증축합을 행하였다. 반응생성물의 산기가는 소정치에 들어난 바 플라스코로부터 끄어내는 넥각 분쇄하여 수지 A'를 얻었다. 얻어진 수지의 T_g 는 32.0°C, 산기는 $T\text{KOHmg/g}$, OH 기는 48.0Hmg/g, 밀도는 1.249g/cm³였다.

五

수지	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
PET(율%)	53.0	-	-	-	26.5	59.6
PBT(율%)	-	-	-	59.0	26.5	-
K8300(율%)	23.0	22.7	27.4	23.0	23.0	25.5
디에틸렌글리콜(율%)	-	64.4	10.9	-	-	-
트리에틸렌글리콜(율%)	20.0	-	-	20.0	20.0	4.3
트리메틸올프로판(율%)	4.0	7.9	11.7	4.0	4.0	10.6
데라프탈산(율%)	32.0	-	-	32.0	32.0	29.3
미조프탈산(율%)	-	64.2	85.7	-	-	-
벤조산(율%)	-	-	20.1	-	-	19.5
반응온도(°C)	240	240	240	240	240	240
Tg(°C)	82.0	25.6	51.2	27.7	29.8	45.4
산기(KOHmg/g)	1	1	2	1	1	2
아기(KOHmg/g)	48	52	20	48	48	18
밀도(g/cm³)	1.24	1.22	1.22	1.24	1.24	1.22

13521

수지	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
PEI(율X)	70.0	70.0	72		85.0	30.0
PBT(율X)	—	—	—	70.0	35.0	0.0
KG300(율X)	30.0	30.0	100.0	30.0	30.0	20.0
페레프탈산(율X)	26.0	35.0	—	26.0	26.0	68.0
이소프탈산(율X)	—	—	102.3	—	—	0.0
벤조산(율X)	18.0	5.0	18.7	18.0	18.0	19.5
반응온도(°C)	240	250	240	240	240	260
Tg(°C)	55.0	68.0	55.1	51.4	53.1	59.7
산기(10Hg/g)	20	30	25	20	20	22
아기(10Hg/g)	3	3	2	3	3	3
밀도(g/cm ³)	1.24	1.24	1.22	1.24	1.24	1.22

이하에 본 블로그의 실시현황에 대해서 실시여 1을 대표여로 해서 구체적으로 설명한다. 수지 2 내지 11에 있어서 즉 실시여 2 내지 5 및 비교여 1 내지 6에 대해서도 실시여 1과 마찬가지의 조작을 행하여 수지 5 투너를 읽어 평가를 행하였다. 미들에 대해서 수지 1과 수지 4-2의 매합비나 틀립렌더미소 시마네이트첨가비, 수지분석결과 투너특성평가를 실시여 1과 함께 하기 표 3-5의 표 4에 표시한다. 단 수지 10에 대해서는 수지 2를 활용하지 않으므로 틀립렌더미소시아네이트는 첨가비가 많고 수지 1은 수지 4-1을 활용하지 않았다.

수지 1의 제주

수지 A-1 40중량분, 수지 B-1 60중량분 및 톨루렌디아이소시마네이트, B-2를)x(수지 A-1의 더기율을 무려 원자단의 합계를 수에 의거)를 2족 암모늄카로 혼련반응해서 수지 1'를 얻었다. 얻어진 수지의 Tg는 58.0°C이고, GPC의 Mn/Mw은 29.1, 피크분자량은 5,000이었다. 또, THF용액분율 10중량% 일도는 1,249であった. 또 한, 수지의 점화성을 리오메터로 측정하여 0(저점화성)와 2(노화의 관계를 그래프화 해서 노도법의 100°C 내지 180°C에 있어서 미만곡선) 즉, 수지 1'의 최대치를 지닌 줄다. 또는 피크가 온도법의 80°C 내지 200°C에 있어서 릴현되고 있는 것을 확인하였다.

설시여 1

수지: 1층 100층당부에 대해서 카본블랙(MA-100, 미포비치카카우사 제품), 1.6층당부 및 플리프로필렌액스
비스클: 660P, 산요카카우사 제품), 3층당부를 헨설미팅서에 의해 분산화한 후, 2층인증기(PCM-30, 이케아
미시 제품)를 사용해서 150°C에서 용융후련해서 당어리형상의 트너조성을 얻었다. 이 트너조성을 사용
의 특과정 전자현미경사진으로부터 핵스분석성을 확인하였다. 용융후련의 수지를 해머밀로 조절하였다.
여기, 양에진 조별분석년편에 의해서 기계적 대구성을 확인하였다. 조별분석 수자를 제트분석기(JDS-
2, 그쁜뉴미팅사 제품)로 미분하고, 미어진 기류분류에서 평균자작경 10mm²/min이하, 20mm²/min
상, 2중량%)인 트너미분율을 얻었다. 트너의 분쇄성은, 제트분쇄기에서의 조분쇄분율의 공급속도를 일정

하게 한 조건에서의 분쇄후의 체적평균입자직경을 측정해서 판단하였다. 이 토너미분말과 소수성 실리카(에어로슬 R972, 낮은 에어로슬사 제품) 0.1%를 분체블렌더로 혼합하여 토너입자를 얻었다. 이 토너입자를 이용해서 점착성 측정, 내블로킹성, 정착성, 내오프셋성 및 현상내구성을 조사하였다.

표 3)
각 바인더수지의 특성치

수지	실시예					비교예					
	1 수지1	2 수지2	3 수지3	4 수지7	5 수지8	1 수지4	2 수지5	3 수지6	4 수지9	5 수지10	6 수지11
수지 a-1 (증량%)	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-4 40	A-5 40	A-1 40	A-2 40	A-3 70	A-1 40	-	A-B 100
수지 a-2 (증량%)	B-1 60	B-1 30	B-1 12	B-4 60	B-5 60	-	-	-	B-1 100	-	-
수지 (증량%)	-	B-2 30	B-2 48	-	-	B-2 60	B-3 60	B-3 30	B-6 60	-	-
톨릴레 디아소시 아네이트 (플%	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	9.6	4.0	8.2	-	2.6
Tg(°C)	58.0	63.0	64.9	57.1	57.6	67.1	55.0	61.0	58.7	55.0	58.2
OPC Mn/Mn:	29.1	21.4	20.9	18.0	23.5	17.8	9.1	17.6	27.9	31.0	12.0
피크	5000	7000	8000	6000	5500	9000	5000	10000	5000	10000	-
THF용융률 (증량%)	10	7	5	9	9	4	8	1	10	0	2
밀도(g/cm ³)	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.22	1.22	1.22	1.24	1.24
△G에 있어서의 최대치의 유무	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	×

표 4)
각 바인더수지를 이용해서 제작한 토너의 성능

수지	실시예					비교예					
	1 수지1 2 수지2 3 수지3 4 수지7 5 수지8	1 수지4 2 수지5 3 수지6 4 수지9 5 수지10 6 수지11									
△G에 있어서의 최대치의 유무	○	○	○	○	○	*	*	*	*	○	*
분쇄성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
점착성	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
내오프셋성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내블로킹성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
기계적 내구성	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×	○
워스분산성	○	○	○	○	○	*	*	*	△	○	△
현상내구성	○	○	○	○	○	*	*	*	△	○	△

본 별명의 병위내민 실시예 1~내지 5는, 분쇄성, 내오프셋성 및 내블로킹성을 유지하면서 정착성, 기계적 내구성, 워스분산성 및 현상내구성을 무수하다는 것을 알 수 있다.

비교예 1은 피크분자량이 크고 즉, 선형성 끝단족 플리에스테르의 피크분자량이 크므로, △G에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 있었다. 따라서, 워스분산성이 활동하고, 정착성 및 현상내구성이 확화되어 버렸다.

비교예 2 및 3은 화학식(2)에 유래하는 디카밀로우라민자단을 지니고 있지 않으므로, △G에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 있고 또 밀도도 낮게 되어 있다. 따라서, 워스분산성이 활동하고, 정착성 및 현상내구성이 약화되어 버렸다.

비교예 4는 화학식(20)에 유래하는 다기율률유래원자단의 비율이 본 발명의 범위밖이므로, ΔG 에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 있고, 또 밀도로 낮게 되어 있다. 따라서, 액스분산성이나 기계적 내구성이 열등하고, 정착성 및 현상내구성이 악화되어 버렸다.

비교예-5는, ΔG 에 있어서의 최대치가 명료하게 확인되어 있고, 윗소분선설은 양호하여, 밀도도 높게 되어 있다. 그러나, M_w/M_n 이 적으므로, 내오프셋성이거나 기계적 내구성이 대폭 악화되어 버렸으므로, 응집력부족에 의해 정착성도 악화되어 버렸다. 등지에, 현상내구성도 악화되어 버렸다.

비교에 6은, 성형상 방향족 폴리에스테스를 지니고 있지 않고, 또, 피크분자량도 큼으로, ΔG 에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 없었다. 따라서 액스분산성이 열등하고, 정착성 및 현생내구성이 악화되어 버렸다.

산업상 이용가능성

미상: 본 발명에 의하면, 증대의 기술에 의해서는 언어를 수업할 때 향기 틀선

- (1) 우수한 내블록성;
 - (2) 우수한 내오프셋성;
 - (3) 우수한 분쇄성;
 - (4) 우수한 기계적 내구성;
 - (5) 우수한 액수분산성 및
 - (6) 현상후의 정착성과 현상내구성간의 우수한 별린스를 모두 지니는 우수한 전자사진용 토너조성을 제공하는 것이 가능하다.

(5) 경구암 병원

卷之三

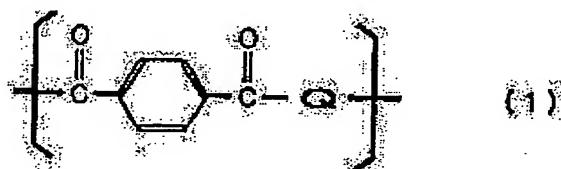
바인더수지성분(성분(A))과 적색제조물성분(B)을 합친해서 이루어진 트리조우를 예상하시오.

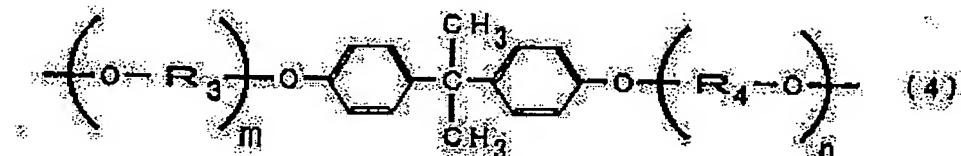
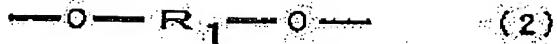
상기 바인더수지성분(성분(A))은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-1))과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-2))을 합동해서 미蹋어내고,

상기 가교방학증 흘리에스테르수지성분(정부(a-1))은 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다기밀률유래 원자단 0.1, 해당 정부(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다기밀률유래 원자단의 합계를수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다기밀률유래 원자단 39.9 내지 65%를, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다기밀률유래 원자단 0.1 내지 20를 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다기밀률유래 원자단 15 내지 60를 모두에서하고 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(5)으로 표시되는 가교기가 해당 정부(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다기밀률유래 원자단의 합계를수를 기준으로 해서 0.1 내지 20를이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(6)으로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방학증 흘리에스테르수지이다.

상기 선형상 봉향증 풀리에스테르수지성분(1-2)은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 그가일을유래 원자단 0가, 해당 성분(1-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가일을유래 원자단의 합계값을 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가일을유래 원자단 40 내지 85를⁴ 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가일을유래 원자단 15 내지 60를⁵ 선형상 봉향증 풀리에스테르수지이다.

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가 양 성분의 총증량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80증량, 성분(a-2) 20 내지 95증량이 되도록 틀진으로 하는 트리조성제를.





[식증, 화학식(1)에 있어서, R는 디카일클유리 원자단이며]

화학식(2)에 있어서, R은 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고

화학식(3)에 있어서, R은 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고

화학식(4)에 있어서, R 및 R는 각각 독립적으로 동일 혹은 상이해도 되며, 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고

화학식(4)에 있어서, R 및 R은 각각 독립적으로 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고

화학식(6)에 있어서, R은 지방족미어도 되고 혹은 방향족미어도 되며, C 및 C이외의 원자로서 N, O 및 S를 포함해도 되는 탄소원자수 1 내지 20의 원자단임]

증 구 할 2:

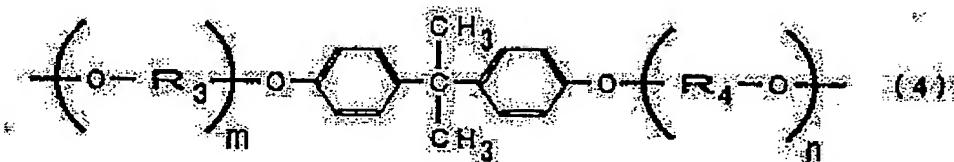
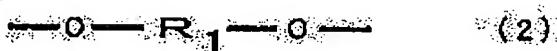
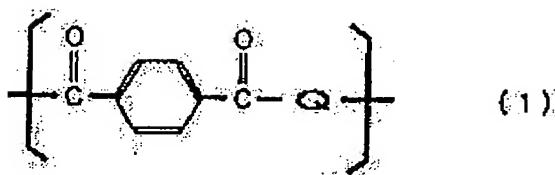
비인더수지성분(성분(A))과 척색제성분(성분(B))을 활용해서 미루미진 토너조성을 얻어서,

상기 비인더수지성분(성분(A))은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과, 천황상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]을 혼합해서 미루미진하고,

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)증의 디카일클유리 원자단 0가, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 디카일클유리 원자단의 합계를수를 기준으로 하여, 하기 화학식(2)로 표시되는 디카일클유리 원자단 39.9 내지 65를%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 디카일클유리 원자단 0.1 내지 20를%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 디카일클유리 원자단 15 내지 60를%로 미루미진하고, 상기 성분(a-1)증에 존재하는 하기 화학식(5)로 표시되는 카교기자, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 디카일클유리 원자단의 합계를수를 기준으로 하여 0.1 내지 20를%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(5)로 표시되는 카교기자에 의해서 카교되며 있는 가교방향족 폴리에스테르수지성이이다.

상기 천황상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 디카일클유리 원자단 0가, 해당 성분(a-2)의 분자내에 존재하는 모든 디카일클유리 원자단의 합계를수를 기준으로 하여, 하기 화학식(2)로 표시되는 디카일클유리 원자단 40 내지 85를%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 디카일클유리 원자단 15 내지 60를%인 천황상 방향족 폴리에스테르수지이다.

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가 양 성분의 총증량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80증량, 성분(a-2) 20 내지 95증량인 것을 특징으로 하는 토너조성을



[식증, 화학식(1)에 있어서, Q는 다ика랄류래 원자단이며;

화학식(2)에 있어서, R은 탄소원자수 2~내지 10의 원자단이고;

화학식(3)에 있어서, R는 탄소원자수 3~내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 탄소원자수 2~내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1~내지 10의 정수이고;

화학식(5)에 있어서, R₅는 지방족미어도 되고 혹은 방향족미어도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6~내지 20의 원자단임.]

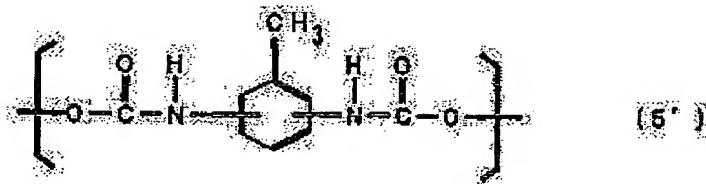
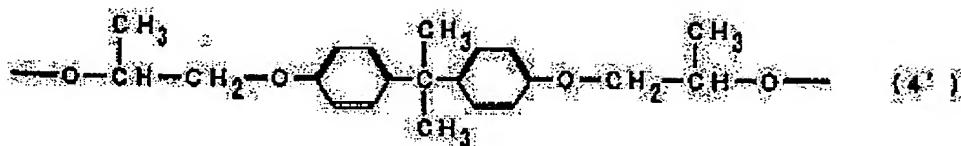
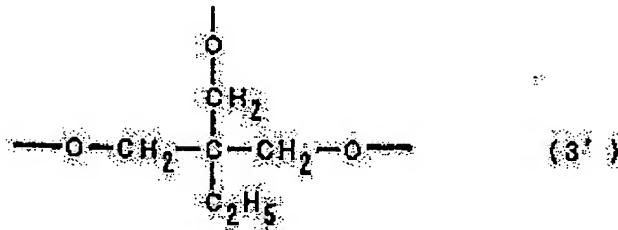
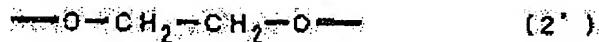
첨구형 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 삼기 바인더주지성분(성분(4))의 절단성이 온도로서 가로축을, M(지점단층률)의 대수로서 세로축을 이용해서 일어진 곡선에 있어서 온도범위 100~180°C에 있어서의 미분곡선의 최대치를 지난 솔더 또는 피크가 온도범위 80~내지 200°C에 있어서 발현되는 것인 것을 특징으로 하는 트너조성을.

첨구형 4

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 삼기 화학식(2)가 하기 화학식(2')이고, 삼기 화학식(3)이 하기 화학식(3')이고, 삼기 화학식(4)가 하기 화학식(4'), 및/또는 하기 화학식(4')이며, 삼기 화학식(5)가 하기 화학식(5')이고,

식(5')인 것을 특징으로 하는 토너조성을.



청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 테트리하이드로포린(THF)가 용부분에 대해서, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 경우, 분자량분포(Mw/Mn)가 6 내지 100인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 테트리하이드로포린(THF)가 용부분에 대해서, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 경우, 피크분자분량 1,000 내지 8,000인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 테트리하이드로포린(THF)가 용부분이 바인더수지성분(성분(A)) 중 0.1 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 유리점미온도(Tg)가 40 내지 70°C인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 밀도가 1.22 내지 1.279/g인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

첨구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 pH가 0 내지 100KOH_{mg/g}인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

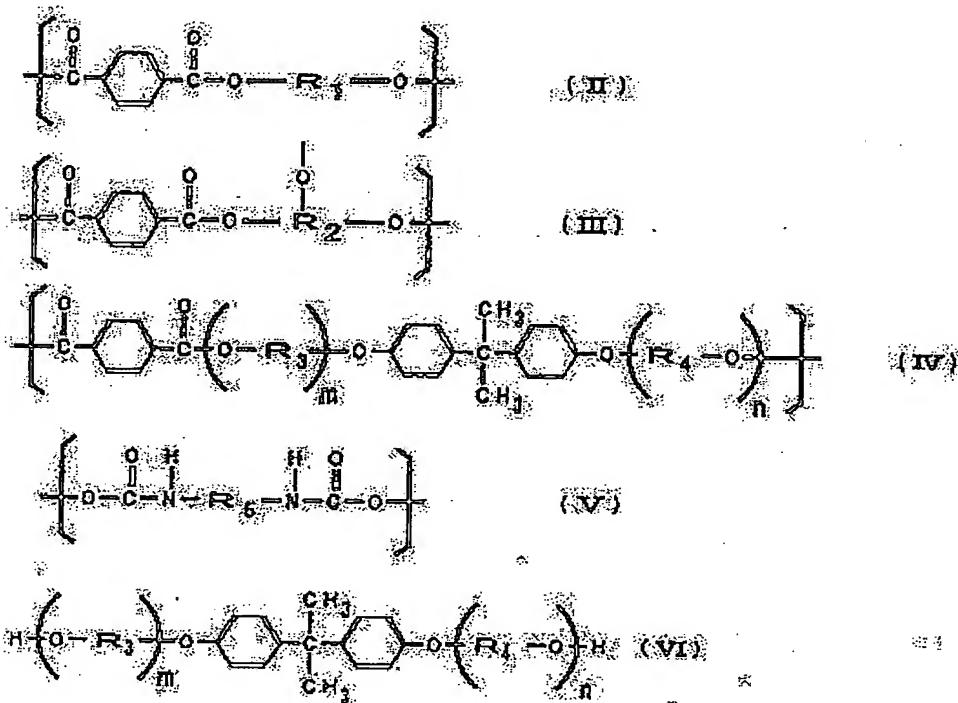
첨구항 11

하기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 하기 화학식(IV)로 표시되는 2기말 클과 하기 화학식(VI)로 표시되는 3기말클을 합유해서 이루어진 다기말클로 해중합(depolymerizing)한 후에 또는 이 해중합과 동시에, 하기 화학식(VII)로 표시되는 가교제를 첨가해서 가교반응을 행한으로써, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(III)으로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식(V)로 표시되는 가교기를 지닌 가교방향족 폴리에스테르수지(성분(a-1))(해당 성분(a-1)에 있어서, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 다기말클유리 원자단의 핵체를주를 기준으로 해서, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 할유량이 39.9 내지 65를%, 하기 화학식(III)으로 표시되는 반복단위의 할유량이 0.1 내지 20를%, 화학식(IV)로 표시되는 반복단위의 할유량이 15 내지 60를%, 하기 화학식(V)로 표시되는 가교기의 할유량이 0.1 내지 20를%이고, 상기 화학식(II), (III), 및 (IV)로 표시되는 반복단위로 이루어진 구조으로부터 선택된 적어도 1개의 반복단위가 화학식(V)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있음)를 제조하는 제 1공정.

상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 상기 화학식(VI)으로 표시되는 다기말클을 합유해서 이루어진 다기말클로 해중합함으로써, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위를 지닌 선형 방향족 폴리에스테르수지(성분(a-2))(해당 성분(a-2)에 있어서, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 할유량이 40 내지 80를%이고, 화학식(IV)로 표시되는 반복단위의 할유량이 15 내지 60를%임)를 제조하는 제 2공정.

상기 제 1공정에서 제조한 성분(a-1)과 상기 제 2공정에서 제조한 성분(a-2)를, 해당 성분(a-1) 5 내지 80증량%, 성분(a-2) 20 내지 95증량%의 비율로 용융혼합함으로써 바인더수지성분(성분(A))을 제조하는 제 3공정.

상기 제 3공정에서 제조한 바인더수지성분(성분(A))과, 쥐색제성분(성분(B))을 용융혼합해서 토너조성을 제조하는 제 4공정을 구비한 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.



기증, 화학식(II)에 있어서, R₁은 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(III) 및 화학식(VI)에 있어서, R₂는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

화학식(IV) 및 화학식(VI)에 있어서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 등일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

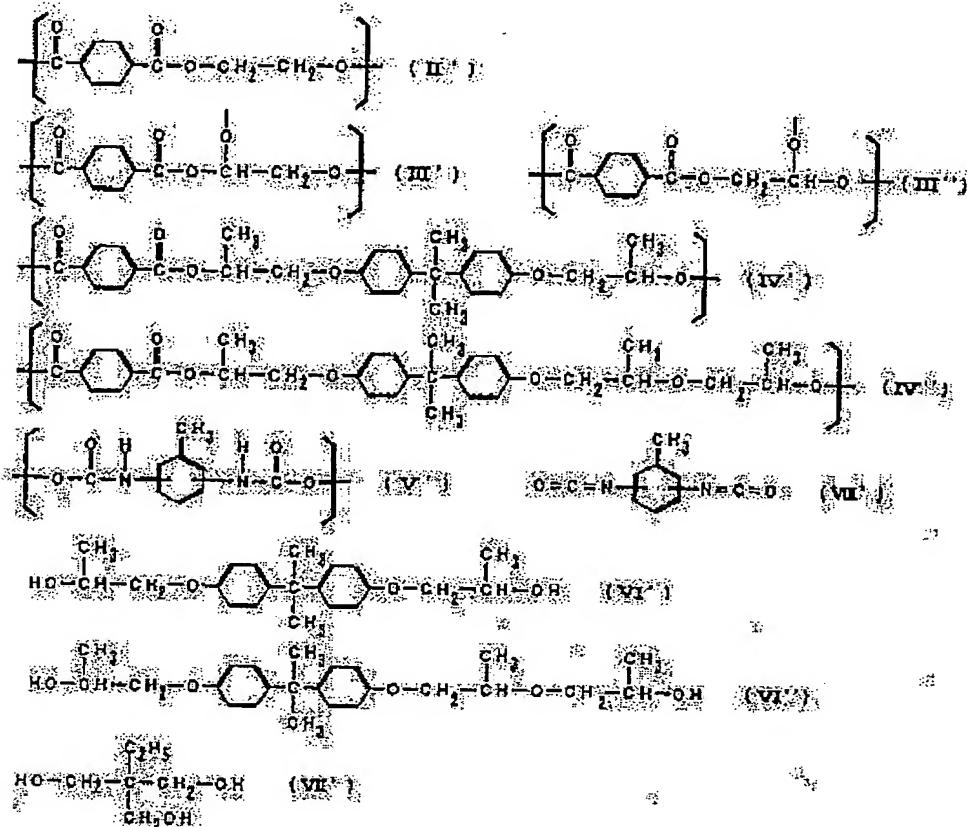
화학식(V) 및 화학식(VI)에 있어서, n 및 m은 각각 독립적으로, 등일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의

정수미고:

화학식(V) 및 화학식(VII)에 있어서, R는 지방족미머도 되고 혹은 방향족미머도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단일).

첨구한 12:

제 11항에 있어서, 상기 화학식(II)이 하기 화학식(II')이고, 상기 화학식(III)이 하기 화학식(III') 및/또는 하기 화학식(III'')이고, 상기 화학식(IV)이 하기 화학식(IV') 및/또는 하기 화학식(IV'')이고, 상기 화학식(V)이 하기 화학식(V')이고, 상기 화학식(VI)이 하기 화학식(VI') 및/또는 하기 화학식(VI'')이고, 상기 화학식(VII)이 하기 화학식(VII')인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.

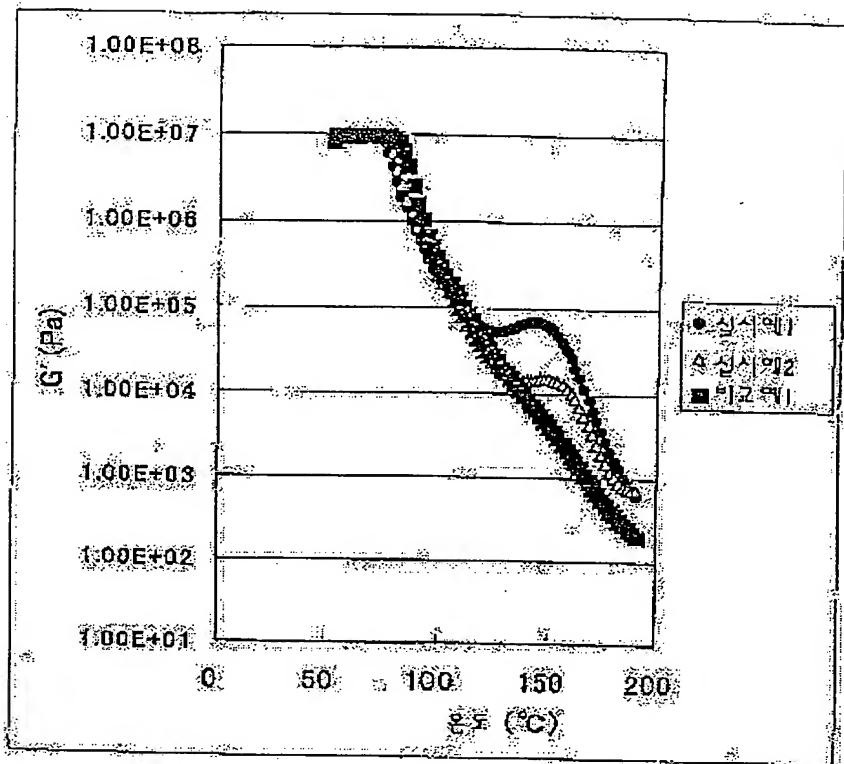


첨구한 13:

제 11항에 있어서, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족(폴리에스테르가, 리사이클 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 및/또는 리사이클 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.

도면:

도면1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.